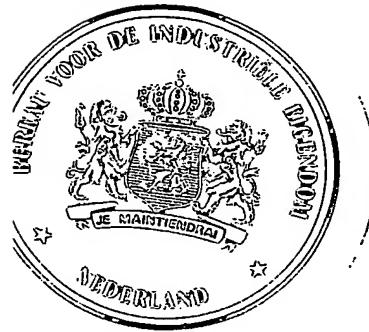


KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 06 OCT 2003
WIPO PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 30 augustus 2002 onder nummer 1021364,
ten name van:

STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND

te Petten

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Shift membraanbrander-brandstofcel combinatie",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 16 september 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

A handwritten signature in cursive script.

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

1021364

B. v.d. I.E.

Uittreksel

30 AUG. 2002

9

Werkwijze en inrichting voor het omzetten van CO aan een zijde van een membraan onder de toevoeging van water tot CO_2 en H_2O . Daarbij treedt H_2 door het 5 membraan. Aan de andere zijde van het membraan wordt H_2 gecombineerd met zuurstof en verbrandt. Deze zuurstof kan als lucht toegevoerd worden en afkomstig zijn uit een brandstofcel of daaraan toegevoerd worden. CO en H_2 zijn afkomstig van een brandstofcel.

1021364

B. v.d. I.E.

30 AUG. 2002

1

Shift membraanbrander-brandstofcel combinatie.

Beschrijving

- 5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het omzetten van CO aan een zijde van een membraan in de aanwezigheid van water, tot CO₂ en H₂O aan die ene zijde van dat membraan, waarbij H₂ door dat membraan naar de andere zijde van dat membraan treedt, en aan die andere zijde die waterstof met zuurstof verbrand wordt. Deze reactie is bekend als watergasshiftreactie.
- 10 Het is het doel van de onderhavige uitvinding de watergas shift reactie op andere gebieden toe te passen en in een verhoudingsgewijs geconcentreerde stroom kooldioxide gas te voorzien.
- Dit doel wordt bij een hierboven beschreven werkwijze verwezenlijkt doordat de voeding van de ene zijde van het membraan anode afgas van die brandstofcel omvat.
- 15 Het effect van de uitvinding kan verder verbeterd worden indien de zuurstof waarmee de waterstof verbrandt kathode gas van die brandstofcel omvat.
- Daarbij kan de zuurstof respectievelijk lucht zowel uit de shift membraanbrander naar de brandstofcel toegevoerd worden respectievelijk uit de brandstofcel afkomstig zijn en aan de shiftmembraanbrander toegevoerd worden.
- 20 Volgens de uitvinding wordt deze werkwijze toegepast op de afgassen van een brandstofcel en meer in het bijzonder een Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Een belangrijk kenmerk van een SOFC brandstofcel is dat verbranding van de koolstofhoudende brandstof plaats vindt zonder dat vermenging van de brandstof met stikstof uit de, voor de verbranding benodigde lucht, het gevolg is. Het anode-afgas bestaande uit onder andere CO en H₂ wordt bij de toevoeging van water, aan de ene kamer toegevoerd en in de andere kamer vindt met het kathode-afgas dat uit lucht met een al dan niet iets verlaagd zuurstofpercentage of ander gas met zuurstof zal bestaan, verbranding van waterstof plaats.
- 25 Vanzelfsprekend zullen in de betreffende kamers grenzend aan het membraan of zal het membraan zelf voorzien zijn van eventueel noodzakelijke katalysatoren. Een en ander hangt samen met de bedrijfstemperatuur en bedrijfsdruk waarmee de inrichting bedreven wordt. Temperaturen van 150 tot 1400°C en drukken tot enkele tientallen atmosfeer zijn mogelijk.

Dergelijke temperaturen kunnen verkregen worden door de verhoudingsgewijs hete uitlaatgassen uit de shiftmembraanbrander in warmtewisseling te laten treden met de ingaande gassen van de shiftmembraanbrander of van de brandstofcel. Eventueel kan afzonderlijke opwarming van de gassen plaatsvinden. De verhoudingsgewijs hoge 5 drukken kunnen verkregen worden door met behulp van de energie aanwezig in de uitlaatgassen van de shiftmembraanbrander een turbine aan te drijven die anderzijds met een compressor gekoppeld is. Van een dergelijke opstelling zijn allerlei varianten mogelijk, afhankelijk van de aan het zo verkregen stelsel gestelde eisen. Zo is het 10 mogelijk verscheidene shiftmembraanbranders achter elkaar te gebruiken, steeds al dan niet gecombineerd met een SOFC waarbij een gemeenschappelijke (gas)turbine toegepast wordt. Met een dergelijke turbine kan elektriciteit opgewekt worden.

Hoewel hierboven de uitvinding aan de hand van een SOFC beschreven is, zal begrepen worden dat elke andere brandstof cel met een shiftmembraanbrander gecombineerd kan worden. Dergelijke brandstofcellen zullen vanzelfsprekend 15 elektriciteit opwekken. De uitlaatgassen afkomstig van de shiftmembraanbrander kunnen alvorens deze opgeslagen worden en/of afgevoerd worden, eveneens niet alleen gebruikt worden voor het samenpersen en/of opwarmen van de binnentredende gassen maar ook voor het daarmee opwekken van energie zoals elektriciteit of het voorzien in verwarmingsbehoeften.

20 Met de hierboven beschreven werkwijze is het mogelijk bij verbranding van fossiele brandstoffen tot uitlaatgassen te komen die enerzijds hoofdzakelijk uit water en lucht bestaan en anderzijds uit een gas waarin koolstof in hoofdzaak als kooldioxide aanwezig is. Dit kooldioxide kan bijvoorbeeld geïnjecteerd worden in ondergrondse uitgeputte aardgasvelden.

25 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een stelsel omvattende een SOFC brandstofcel alsmede een inrichting voor het omzetten van CO en H₂, omvattende een waterstofpermeabel membraan aan weerszijden begrensd door respectievelijk een eerste en een tweede kamer, waarbij die eerste kamer van toevoermiddelen voor CO en H₂ is voorzien en van afvoermiddelen voor CO₂ en H₂O is voorzien en die tweede 30 kamer uitgevoerd is als verbrandingskamer en voorzien is van zuurstoftoevoermiddelen en waterafvoermiddelen, waarbij de anode-uitlaat van die SOFC cel met die eerste kamer verbonden is en de kathode-uitlaat met die tweede kamer.

De uitvinding zal hieronder nader aan de hand van in de tekening zeer schematisch afgebeeld uitvoeringsvormen nader verduidelijkt worden. Daarbij tonen:

fig. 1 een elementaire uitvoeringsvorm van een combinatie van een SOFC en een shiftmembraanbrander;

5 fig. 2 een tweede uitvoeringsvorm;

fig. 3 een derde uitvoeringsvorm;

fig. 4 een vierde uitvoeringsvorm;

fig. 5 een vijfde uitvoeringsvorm; en

fig. 6 een verdere variant van de uitvinding toont.

10 In fig. 1 is met 1 een elementaire uitvoeringsvorm van het stelsel volgens de onderhavige uitvinding afgebeeld. Dit bestaat uit een met 2 aangegeven SOFC en een met 3 aangegeven shiftmembraanbrander. De SOFC heeft een anodezijde 4 en een kathodezijde 5 gescheiden door een niet nader aangeduid membraan. Aan de anodezijde wordt een brandstof, zoals aardgas toegevoerd, aan de kathodezijde

15 zuurstof, bij voorkeur als lucht toegevoerd. De (koolstofhoudende) brandstof wordt gedeeltelijk verbruikt aan de anodezijde terwijl zuurstof in overmaat aanwezig is. De toegepaste brandstof kan gemengd zijn met water(damp) of met gerecycled anode afgas of afgas van de shift membraanbrander, en eventueel voorbij het binnentreten in de brandstofcel door een reformer geleid worden.

20 De anode-afgassen worden toegevoerd aan de kamer 6 van de shiftmembraanbrander. Deze afgassen bestaan voornamelijk uit koolmonoxide, waterstof, kooldioxide en water. Voordat deze afgassen kamer 6 binnentreten wordt eventueel water(damp) toegevoerd. Vanzelfsprekend kan water ook op afzonderlijke wijze in kamer 6 toegevoerd worden. In kamer 6 vindt de watergasshift reactie plaats waarbij koolmonoxide met water omgezet worden tot kooldioxide en waterstof. Het membraan 8 van de shiftmembraanbrander is zodanig uitgevoerd dat dit preferentieel doorlatend is voor waterstof. De waterstof aanwezig in de shiftmembraanbrander treedt door dit membraan vanwege het partiaal drukverschil of chemische potentiaal verschil tussen kamer 6 die aan de ene zijde van het membraan ligt en kamer 7 die aan de

25 andere zijde van het membraan ligt. Aan deze kamer 7 wordt bovendien het kathodeafgas toegevoerd dat in hoofdzaak uit lucht met een verlaagde zuurstofconcentratie omvat afkomstig uit de brandstofcel 2. In kamer 7 vindt

30

verbranding van waterstof met zuurstof plaats waarbij water gevormd wordt. Deze verbranding kan geheel of gedeeltelijk zijn.

De afgassen uit kamer 6 bestaan hoofdzakelijk uit CO_2 en water. Na het afscheiden van water (blok 9), dat op eenvoudige wijze door condensatie of op enig 5 ander in de stand der techniek bekende wijze plaats kan vinden, kan CO_2 eventueel gecomprimeerd, opgeslagen worden. Eventuele restanten koolmonoxide en waterstof in het gas kunnen (kathalitisch) geoxideerd worden met behulp van zuurstof (lucht).

De uit kamer 7 afkomstige afgassen kunnen, eventueel na verdere verwarming, voor recuperatie en/of restwarmtebenutting toegepast worden, hetgeen met 10 10 aangegeven is.

Op deze wijze is het mogelijk met behulp van een brandstofcel elektriciteit op te wekken en de anode-afgassen om te zetten tot kooldioxide en water waarbij kooldioxide in een zeer hoge concentratie aanwezig is en daarom verhoudingsgewijs 15 eenvoudig opgeslagen kan worden of voor andere doeleinden (opslag in flessen) toegepast kan worden.

In fig. 2 is een variant van het hierboven beschreven stelsel getoond. Het stelsel volgens fig. 2 is met 11 aangegeven en bestaat uit een SOFC 12, een shiftmembraanbrander 13, een CO_2 opslag 19 en restwarmtebenutting 20. Het proces vindt in hoofdzaak op dezelfde wijze als hierboven beschreven plaats. Echter wordt de 20 warmte uit de afgassen van de shiftmembraanbrander geleid door warmtewisselaar 14 respectievelijk 15 waarvan het warmtewisselende medium de instromende brandstof respectievelijk de instromende lucht is. Vanzelfsprekend is het mogelijk de stromingen om te keren, dat wil zeggen, de warmtewisselaar voor de anode-afgassen te combineren met de ingaande luchtstroom, of de warmte voor andere doeleinden aan te wenden.

25 In fig. 3 is een verder stelsel volgens de uitvinding getoond en het geheel aangegeven met 21. Deze bestaat uit een SOFC 22 en een shiftmembraanbrander 23. Het anode-afgas wordt op de hierboven beschreven wijze door de shiftmembraanbrander geleid en als verhoudingsgewijs zuivere CO_2 opgeslagen. Ingaande brandstof wordt eventueel voorverwarmd via warmtewisselaar 24.

30 Kathode-afgas wordt in contact gebracht met waterstof in de shiftmembraanbrander en na eventueel verdere verhitting geleid door de expander 28 van een gasturbine 25. De as 26 van expander 28 is gekoppeld met een compressor 27 van turbine 25. Daarmee wordt de ingaande lucht in druk verhoogd bij toename van de

temperatuur daarvan. Deze wordt eventueel direct verhit in warmtewisselaar 24. De energie voor warmtewisselaar 24 wordt geleverd door bijvoorbeeld kathode afgassen, afgassen van een shiftmembraanbrander, afgassen van een expander of extra brander.

De overblijvende energie op as 26 wordt gebruikt voor het opwekken van
5 elektriciteit zodat zowel met de SOFC als met de turbine elektrische energie opgewekt worden.

In fig. 4 is een verder stelsel volgens de onderhavige uitvinding afgebeeld zodat het geheel met 31 aangegeven is. Hierbij zijn twee SOFC's, aangegeven met 32 en 39. Na SOFC 32 is een shiftmembraanbrander 33 geschakeld en na SOFC 39 een
10 shiftmembraanbrander 40. In beide gevallen worden de uitlaatproducten aan de verbrandingszijde van de shiftmembraanbrander toegevoerd aan de expanders 37 respectievelijk 38 van een gasturbine 35. Daarmee wordt ingaande lucht
gecomprimeerd met compressor 36 en via een warmtewisselaar 34 aan SOFC 32
toegevoerd. De brandstof wordt eveneens door een warmtewisselaar 34 geleid en aan
15 SOFC 32 toegevoerd. Turbine 38 kan bovendien gebruikt worden voor het opwekken van energie.

In fig. 5 is een stelsel 41 afgebeeld waarbij een enkele SOFC 42 toegepast wordt en het kathode-afgas daarvan (na eventuele verhitting) geleid wordt naar de expander 47 van een gasturbine 45 alvorens toegevoerd te worden aan het verbrandingsdeel van
20 een shiftmembraanbrander. Na de verbranding van waterstof in de shiftmembraanbrander wordt het daarbij ontstane gas (na eventuele verhitting) toegevoerd aan een verdere expander 48 van de turbine 45. In de turbine 45 wordt enerzijds de ingaande lucht geocomprimeerd en anderzijds elektriciteit opgewekt. Met
44 zijn warmtewisselaars aangegeven. De afgassen van de anode zijde van de SOFC
25 worden toegevoerd aan de eerste kamer van de shiftmembraanbrander.

Begrepen zal worden dat het bovenstaande slechts een schematisch aanduiding van de vele mogelijkheden geeft die de onderhavige uitvinding biedt. Allerlei typen katalysatoren kunnen toegepast worden in de shiftmembraanreactor. Bovendien kunnen verschillende soorten membranen gebruikt worden zoals microporeuze membranen op
30 basis van silica of zeolieten. Membranen op palladiumbasis en protongeleidende membranen zijn met name interessant omdat deze bij hogere temperaturen kunnen werken.

In fig. 7 is een stelsel getoond aangegeven met 62 waarbij in tegenstelling tot de hierboven beschreven varianten lucht eerst door de met 63 aangegeven shiftmembraanbrander geleid wordt. Vervolgens wordt de lucht met lager zuurstofpercentage toegevoerd aan de brandstofcel 65. Aan de brandstofzijde van 5 zowel de brandstofcel als de shiftmembraanbrander zijn geen wijzigingen opgetreden. Het proces van het transport van lucht kan bevorderd worden door de aanwezigheid van een gasturbine 56 waarvan het compressordeel met 66 aangegeven is en het expansiedeel met 67. Dit betekent dat turbine 56 facultatief is.

Begrepen zal worden na het bovenstaande dat talrijke varianten mogelijk zijn 10 door het op passende wijze combineren van de verschillende hierboven beschreven elementen en verdere elementen die voor degene bekwaam in de stand van der techniek algemeen bekend zijn. Dergelijke combinaties liggen binnen het bereik van de bijgaande conclusies.

Conclusies

1. Werkwijze voor het omzetten van CO aan een zijde van een membraan in de aanwezigheid van water, tot CO₂ en H₂O aan die ene zijde van dat membraan, waarbij H₂ door dat membraan naar de andere zijde van dat membraan treedt, en aan die andere zijde die waterstof met zuurstof verbrand wordt, met het kenmerk dat de voeding van de ene zijde van het membraan anode afgas van die brandstofcel omvat.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat die zuurstof kathode afgas van een brandstofcel omvat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij die zuurstof aan de kathode van een brandstofcel toegevoerd wordt.
- 15 4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij die zuurstof lucht omvat.
5. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij uit het van die ene zijde van dat membraan afkomstige afgas water afgescheiden wordt.
- 20 6. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de warmte uit het afgas uit ten minste een van de zijde van dat membraan teruggewonnen wordt.
7. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij het zuurstof bevattende gas aan die andere zijde van het membraan onder verhoogde druk ingebracht wordt.
- 25 8. Stelsel (1, 11, 21, 31, 41, 56) omvattende een SOFC brandstofcel alsmede een inrichting (3, 13, 23, 33, 40, 43, 63) voor het omzetten van CO en H₂, omvattende een waterstofpermeabel membraan (8) aan weerszijden begrensd door respectievelijk een eerste (6) en een tweede (7) kamer, waarbij die eerste kamer van toevoermiddelen voor CO en H₂ is voorzien en van afvoermiddelen voor CO₂ en H₂O is voorzien en die tweede kamer (7) uitgevoerd is als verbrandingskamer en voorzien is van

zuurstofvoermiddelen en waterafvoermiddelen, waarbij de anode-uitlaat van die SOFC met die eerste kamer verbonden is.

9. Stelsel volgens conclusie 8, waarbij de kathode uitlaat van die SOFC met die 5 tweede kamer verbonden is.

10. Stelsel volgens conclusie 8, waarbij de kathode inlaat met die tweede kamer verbonden is.

10 11. Stelsel volgens een van de conclusie 8-10, waarbij de uitlaat van die eerste kamer van waterverwijderingsmiddelen voorzien is.

12. Stelsel volgens een van de conclusies 8-11, waarbij de uitlaat van die tweede kamer met de expander (28, 37, 38, 47, 48) van een gasturbine (25, 35, 45, 56) 15 verbonden is.

13. Stelsel volgens conclusie 12, waarbij het aan de tweede kamer van dat membraan toegevoerde gas door een compressor (27, 36, 46, 66) van die turbine (25, 35, 45, 56) geleid wordt.

20 14. Stelsel volgens een van de conclusies 8-13, waarbij de uitlaat van die turbine verbonden is met de kathode-inlaat van een verdere SOFC (39).

15. Stelsel volgens conclusie 14, waarbij die verdere SOFC verbonden is met een 25 stelsel volgens een van de conclusies 7-13.

1021366

Fig 1

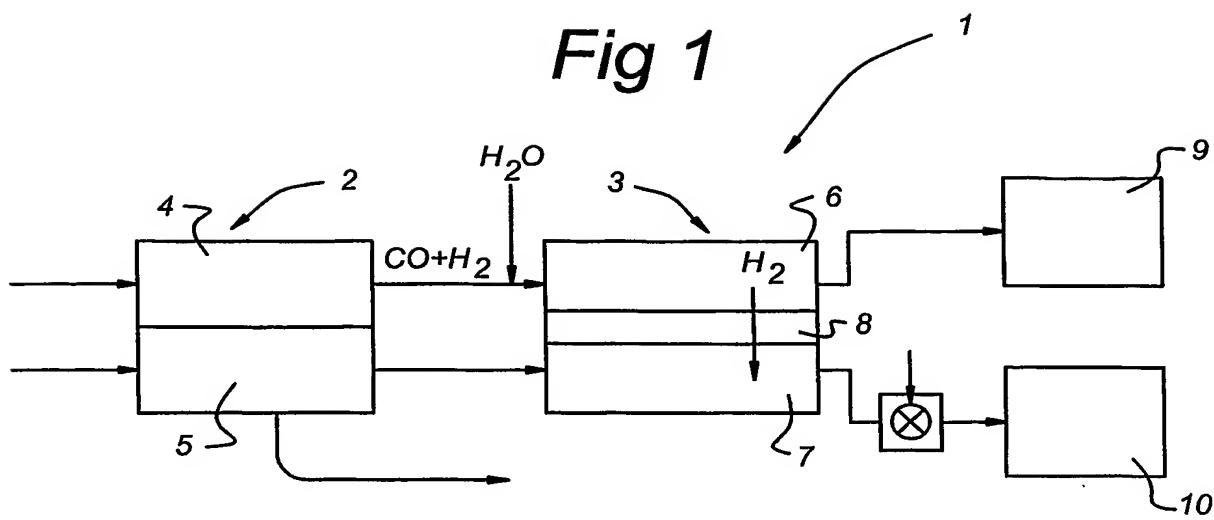
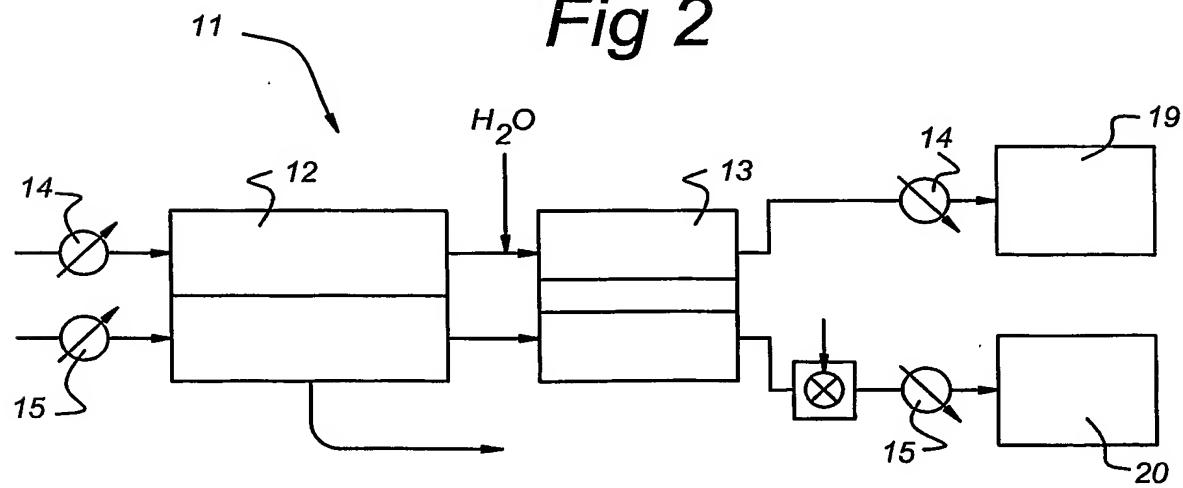


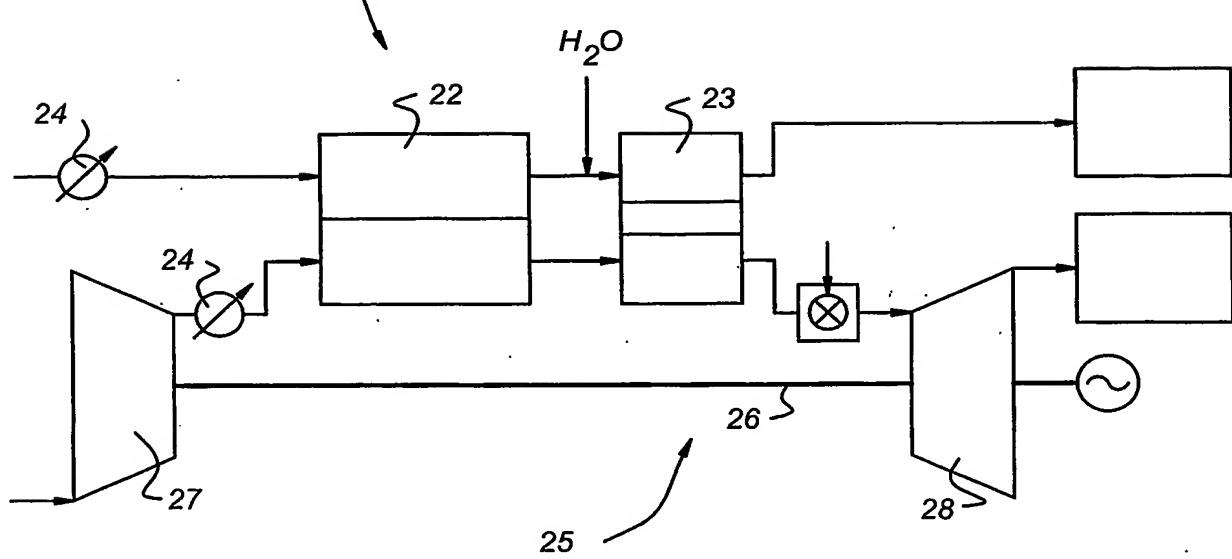
Fig 2



0 11a

1021364

Fig 3



1021360

Fig 4

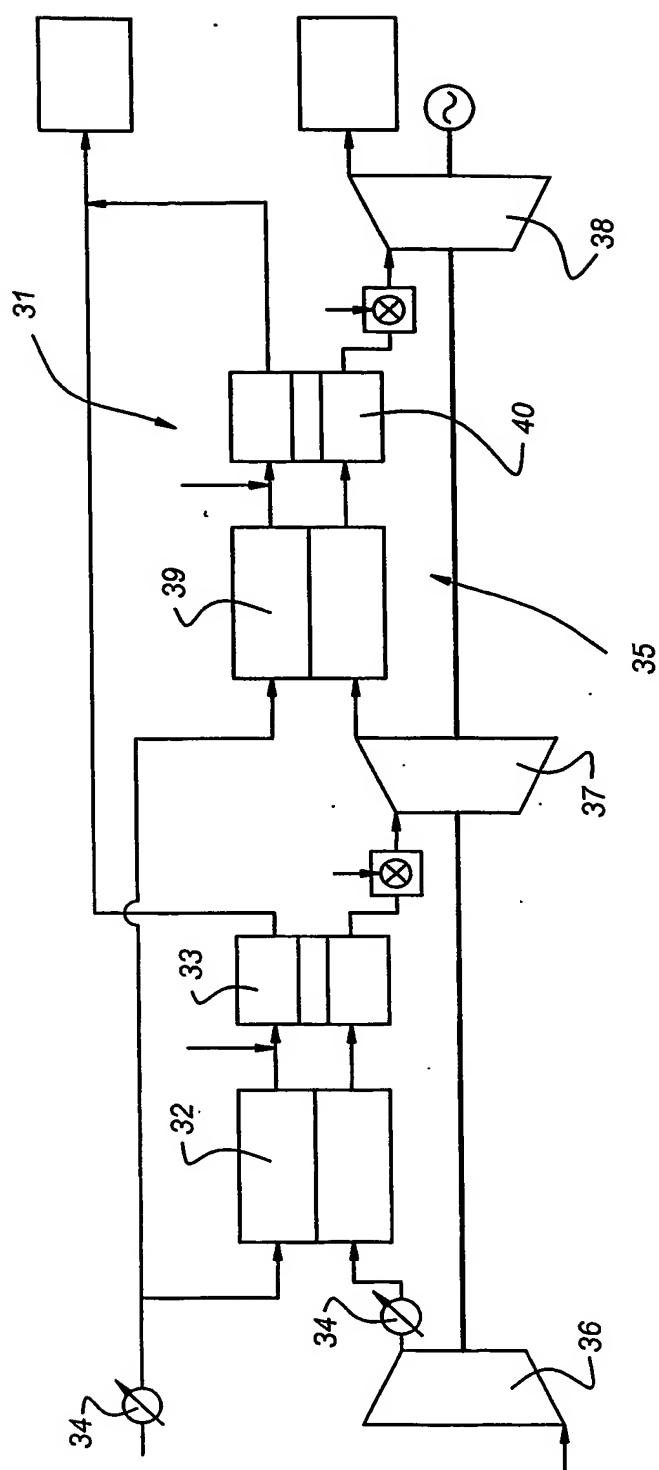
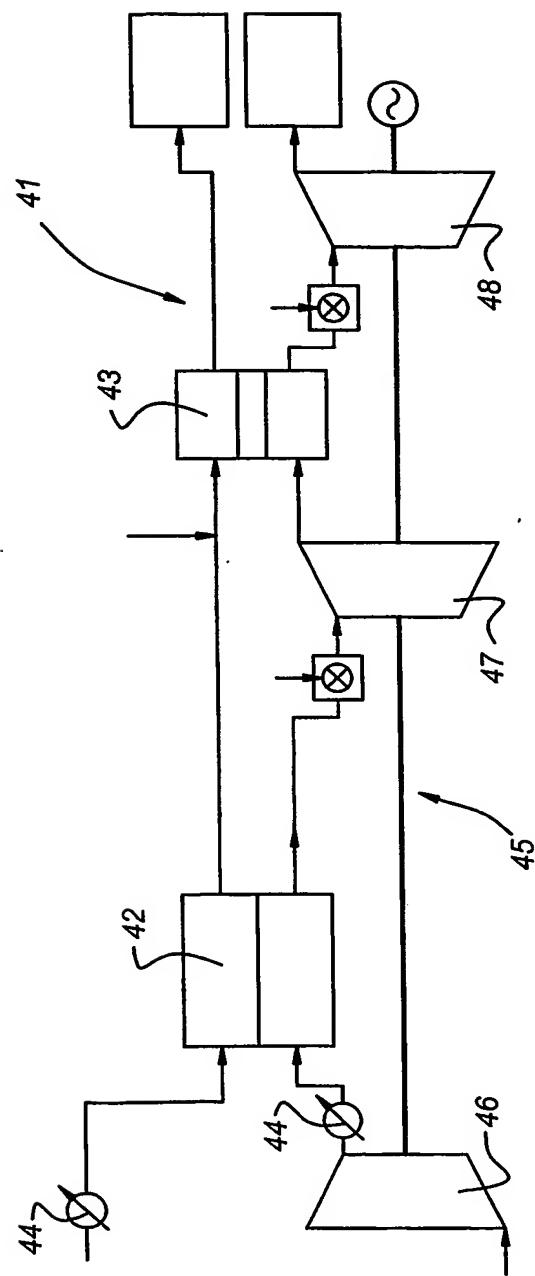


Fig 5



1021366

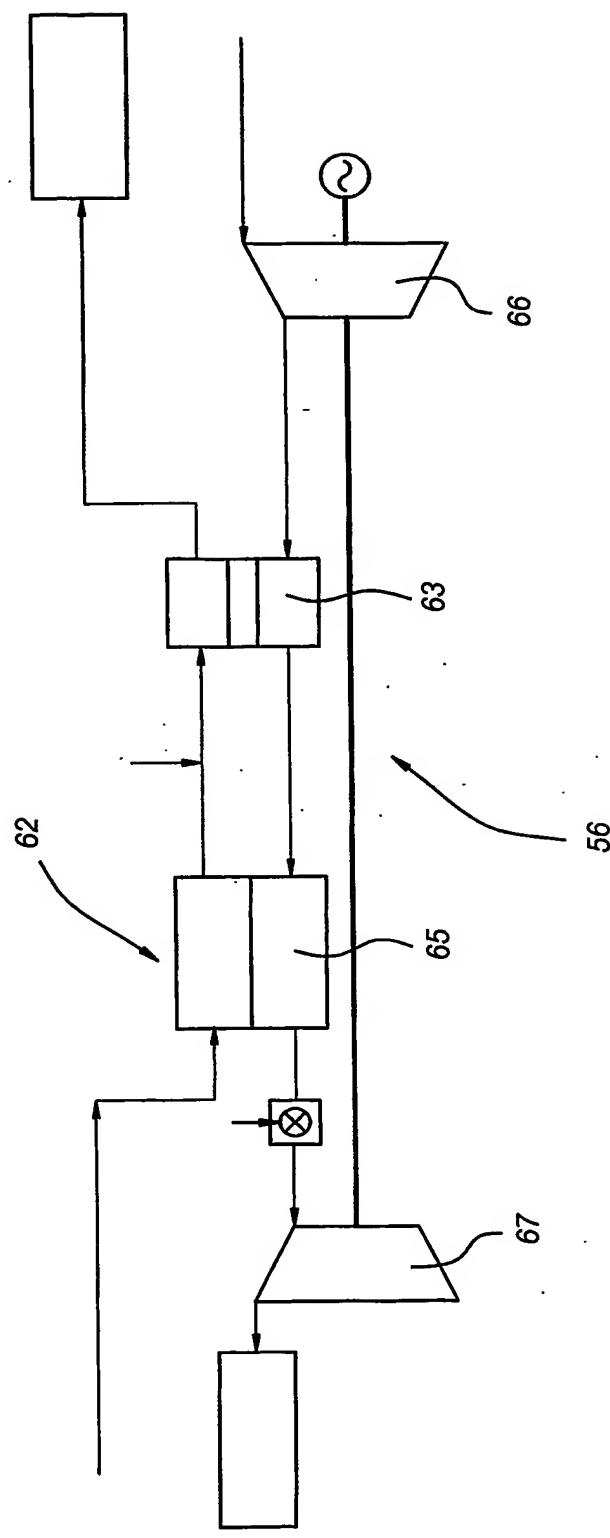


Fig 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.